

La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄における不純物ドーピングによる双方向X線誘起相転移の発現とそのドーパント依存性

著者	八巻 佑樹
号	56
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2746号
URL	http://hdl.handle.net/10097/56890

氏名・(本籍)	や まき ゆう き 八 卷 佑 樹
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2746号
学位授与年月日	平成25年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ における不純物ドーピングによる双方向 X 線誘起相転移の発現 とそのドーパント依存性
論文審査委員	(主査) 教授 岩井伸一郎 教授 石原純夫 教授 野田幸男 教授 村上洋一 (KEK 物質構造科学研究所) 准教授 岩佐和晃

論文目次

第1章 序論	5
1. 1 はじめに	5
1. 2 光誘起相転移現象について	6
1. 3 本研究の意義	12
1. 4 ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性	13
1. 4. 1 結晶構造	13
1. 4. 2 Mn の電子構造	14
1. 4. 3 モット絶縁体	15
1. 4. 4 フィリング制御	15
1. 4. 5 バンド幅制御	16
1. 4. 6 2重交換相互作用	17
1. 4. 7 超交換相互作用	18
1. 4. 8 Mn 酸化物における電子自由度秩序	20
1. 4. 9 Mn 酸化物における相図	21
1. 4. 10 外場誘起絶縁体-金属転移	21
1. 4. 11 不純物ドーピングによる相分離	22
1. 5 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ について	23
1. 5. 1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ の結晶構造と基礎物性	23
1. 5. 2 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ における光誘起相転移の研究	25
1. 5. 3 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ における不純物効果	26
1. 6 研究目的	27

第2章 試料・実験手法および実験装置	28
2.1 試料	28
2.1.1 作製方法	28
2.1.2 試料成形	29
2.1.3 結晶構造評価	29
2.2 非共鳴・共鳴X線散乱実験	31
2.2.1 X線回折の原理	31
2.2.2 共鳴X線散乱の原理	36
2.2.3 測定を行う指数	42
2.2.4 電荷軌道秩序転移温度の決定	47
2.2.5 実験室系の実験装置の概要	48
2.2.6 放射光施設の実験装置	48
2.3 磁化測定	50
第3章 実験結果	51
3.1 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$) での相共存状態	51
3.1.1 共鳴X線散乱	51
3.1.2 非共鳴X線回折	57
3.1.3 磁化測定	59
3.1.4 3%置換系の比較	61
3.1.5 考察：不純物が電子自由度秩序に及ぼす影響	62
3.1.6 本節のまとめ	65
3.2 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_4$ での双方向X線誘起相転移の観測	66
3.2.1 非共鳴X線回折	66
3.2.2 X線照射下での交流磁化測定	73
3.2.3 磁場中での非共鳴X線回折	74
3.2.4 Fe 3%置換系におけるX線誘起相転移	75
3.2.5 本節のまとめ	82
3.3 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ でのX線誘起相転移の置換物質依存性	83
3.3.1 非共鳴X線回折	83
3.3.2 3%置換系での比較：X線誘起相転移	87
3.3.3 本節のまとめ	88
3.4 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($x = 0.03, 0.06, 0.1$) のX線誘起相転移のGa濃度依存性	89
3.4.1 基礎物性	89
3.4.2 非共鳴X線回折	93
3.4.3 Ga置換系のまとめ	98
3.4.4 Fe 3%・Cr 3%とGa置換系におけるX線誘起相転移の比較	99
3.4.5 本節のまとめ	102
第4章 まとめと考察	103
4.1 本研究のまとめ	103
4.2 総合考察	104

4. 3 結論	106
4. 4 今後の展開	107
発表論文	115
謝辞	117

論文内容要旨

1. 研究背景

遷移金属化合物においては、多数の電子が互いに相互作用を及ぼしあいながら存在している。電子の持つ電荷・軌道・スピンという3つの電子自由度が結晶の中で複雑に絡み合い、非常に興味深い物性を見せる。電子同士の相互作用によって生じる電子自由度の秩序状態は、物性の発現に重要な役割を果たしている。この電子自由度の秩序状態は外場やキャリアドーピングなどにより大きく変化することが知られており、その中でも光は熱に比べて非常に高いエネルギーを持っていることから、熱だけでは到達できないような新しい状態への励起が可能である。そのような光誘起による相転移現象は系の状態が相境界近傍に位置している系において多く報告されており、状態を制御して相境界近傍に近づけることができればこれまで光誘起相転移が見つかっていないような物質においても光誘起相転移が発現することが期待される。本研究では、これまでに過渡的な光誘起相転移が報告されている $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ の Mn サイトに不純物をドーブすることで相制御と X 線誘起相転移の観測を目指し、X 線誘起相転移のメカニズムの解明と不純物ドーブによる光誘起相転移制御の可能性を明らかにすることを目的として研究を行った。

2. 実験手法および実験装置

本研究では PPMS を用いて磁化測定を行い、強磁性相の観測を行った。また、電荷軌道秩序相の観測には非共鳴 X 線回折の手法を用いて実験を行った。これによって観測される散乱強度が電荷軌道秩序の度合いを表している。非共鳴回折実験は KEK Photon Factory BL-3A に設置されている 4 軸回折計を用いて行った。

3. 実験結果

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ の Mn サイトに Fe を 3% だけドーブした試料に対して非共鳴 X 回折実験による電荷軌道秩序と関連した格子歪みの観測を行ったところ、格子歪みの度合いを表している散乱強度の温度依存性が母物質とは異なり低温で大きく減少する振る舞いを示した。さらに実験を行ったところ、この散乱強度の減少は X 線を照射することによって起きていることが分かったため、この X 線照射効果の詳細を明らかにするため実験を行った。10 K と 70 K において X 線照射による散乱強度の揭示変化の測定を行ったところ、10 K では散乱強度は X 線の照射によって減少したが、70 K では逆に増加していた。これらの変化は X 線を照射していない状態では起こらないことから X 線誘起の変化であることが分かる。また、散乱強度が減少している 10 K では X 線の照射による交流磁化率の増加が、散乱強度が増加している 70 K では交流磁化率の減少が観測された。これらの結果から、この系では X 線の照射によって反強磁性・電荷軌道秩序 (CO) 相と強磁性・電荷軌道無秩序 (FM) 相との間の相転移が起こっており、またこれは温度によっ

て転移の方向が逆転する双方向の X 線誘起相転移であることが分かった。

4. 考察

観測された X 線誘起相転移に関して二重井戸型ポテンシャルモデルをもとに考察する。低温では FM 相が最も安定な状態であり、X 線照射は準安定状態である CO 相から安定な FM 相への、ポテンシャル障壁を乗り越えた転移を誘起する。一方で、温度が上がると磁気秩序が弱まり、FM 相よりも CO 相が安定になるため、今度は逆に準安定となっている FM 相から CO 相への X 線誘起相転移が起こる。このように考えると、温度で最安定状態が変化していることによって X 線誘起相転移の方向が変化していると考えることができる。

5. 結論

本研究では、不純物をドーピングした $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ における X 線誘起相転移を研究した。この結果、本系において CO 相と FM 相の間の永続的な双方向の X 線誘起相転移の観測に成功した。この双方向性は二重井戸型ポテンシャルモデルで考えると、温度によって最安定状態が変化することで理解できることが分かった。このように不純物ドーピングが光誘起相転移を誘起したり、制御したりする上で有用な手段であることが実証できた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_3$ を母物質として、マンガンイオンの代わりに不純物イオン（鉄イオン、クロムイオン、ガリウムイオン）を僅かに置換した系を対象として、その電荷・軌道・スピン秩序の X 線誘起相転移に関する研究をまとめたものである。本研究ではまず、不純物置換により、電荷・軌道の秩序した反強磁性相と、電荷・軌道が無秩序状態である強磁性相の、2つの相が広い温度範囲で共存するようになることを見出した。その共存温度領域において X 線を照射することにより、低温領域においては反強磁性相から強磁性相への転移が、また高温領域においては強磁性相から反強磁性相への転移が双方向に起こることを発見した。この X 線誘起相転移は一時的なものではなく永続的なものである。さらに、この観測された永続的な双方向 X 線誘起相転移は、準安定状態から最安定状態にからなる二重井戸型ポテンシャルモデルを用いた解析によって理解できることを示した。これらの転移の機構としては、系内に発生するフォノンやマグノンなどの低エネルギーの素励起が重要な役割を果たしていると考えられる。以上の実験結果と解析から、X 線誘起相転移が置換する不純物イオンの種類および置換量に依存することが実験的に示され、その定性的説明が与えられた。このような不純物ドーピングによって X 線誘起相転移を制御する研究は独創的であり、本論文は学位論文としてふさわしいものと判断できる。

申請者がこの研究を遂行したことは、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。従って八巻佑樹提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。